

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-324096

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G T		C 0 8 L 29/04	L G T
C 0 8 J 5/18	C E X		C 0 8 J 5/18	C E X

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-166873

(22) 出願日 平成8年(1996)6月5日

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 西口 宏

滋賀県守山市播磨田町705-18

(72) 発明者 北田 明

滋賀県栗太郡栗東町繪386グレーシィ栗東
A-1102

(54) 【発明の名称】 水溶性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 低温溶解性に優れ、且つ温度・湿度に対して物性変化が小さく、アルカリ性物質の包装においても変質がなく、また不溶解物の発生を最小限度に抑え、包装材料としての強度を保有するPVA系水溶性フィルムを提供すること。

【解決手段】 (A) アニオン性基を有する変性ポリビニルアルコール及び(B) けん化度70~99モル%のポリビニルアルコールを含有してなる水溶性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アニオン性基を有する変性ポリビニルアルコール及び(B) けん化度70～99モル%のポリビニルアルコールを含有してなる水溶性フィルム。

【請求項2】 前記変性ポリビニルアルコールがポリビニルアルコールにビニル化合物をマイケル付加したのち部分的あるいは完全に加水分解して得られる変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項1記載の水溶性フィルム。

【請求項3】 前記変性ポリビニルアルコールがポリビニルアルコールにアクリロニトリルあるいはアクリルアミドをマイケル付加したのち部分的あるいは完全に加水分解して得られる変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項1記載の水溶性フィルム。

【請求項4】 請求項1～3記載の水溶性フィルムからなる水溶性包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷水速溶型水溶性フィルム、及び水溶性包装材料に関し、詳しくは、冷水速溶型のポリビニルアルコール系フィルム、及び該フィルムよりなる水溶性包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリビニルアルコール（以下PVAという）は、比較的容易にフィルム化でき、かつ強度にも優れていることより、水溶性フィルム及び洗浄剤等の包装など、水溶性を呈する包装材料として幅広く使用されている。

【0003】これらに使用されるPVAとしては、水溶性、特に低温水溶性（低温可溶性）を呈する80～90%鹸化物が一般的に使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のPVAフィルムにおいては、上記した部分鹸化物のPVAを原料としていても、低温での溶解性が不十分な場合があり、そのため低温での速溶性が求められる用途においては、必ずしも満足する性能が得られていない。

【0005】また低温・低湿度下において、割れ等のフィルム破損の発生やアルカリ性物質との接触で鹸化反応が進行するため、冷水溶解性がより一層低下し、アルカリ性物質の包装には使用できないという問題があった。

【0006】更に、これらPVAフィルムは、ヒートシール時において高温にさらされることにより、不溶化物が発生することがあるため、農薬包装等では、噴霧器での農薬使用時にノズル詰まりが発生するという問題が指摘されている。

【0007】一方、出願人は先に、PVAにアニオン性基を導入した変性ポリビニルアルコール（以下「変性PVA」という）を用いた水溶性フィルムを提案しており（特願平7-179064号）、これは冷水速溶性が非

常に優れており、またアルカリによる変質、低温・低湿度下におけるフィルム破損をも防止することができる。しかし、冷水速溶性を改善するため変性率を上げていくと、フィルムの吸湿性が大きくなるため、該変性PVAのフィルム及び包装材料の製造においては、湿度をコントロールしなければならないという問題がある。

【0008】本発明の目的は、上記問題を解消したPV A系水溶性フィルム、すなわち低温溶解性に優れ、且つ温度・湿度に対して物性変化が小さく、アルカリ性物質の包装においても変質がなく、また不溶解物の発生を最小限度に抑え、包装材料としての強度を保有するPVA系水溶性フィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点に鑑み、鋭意検討の結果、アニオン性基を有する変性PVAと特定範囲のけん化度を有するPVAを一定割合で配合し、得られたフィルムが単に混合した場合の予想をはるかに上回る冷水への速溶性を有し、且つ、温度・湿度に対しても物性の変化が小さく、低温・低湿度下でのフィルム破損、アルカリによる不溶化といった問題を解決することを見出し本発明に至った。すなわち(A)アニオン性基を有する変性ポリビニルアルコール及び(B)けん化度70～99モル%のポリビニルアルコールを含有してなる水溶性フィルムである。

【0010】

【発明の実施の形態】まず本発明の(A)成分であるアニオン性を有する変性PVAについて以下に詳述する。

【0011】本発明で用いられるアニオン変性PVAの重合度に特に限定はないが、200～8,000が良く、好ましくは300～4,000が良い。重合度が200未満だと十分なフィルム強度が得られず、また吸湿性が大きくなるといった問題がある。一方、重合度が8,000を超えると冷水への速溶性が低下するばかりでなく、水溶液粘度が高いため、高濃度に溶解できず、生産性が低下するといった問題がある。

【0012】アニオン性基の変性率としては、2.0～40モル%が良く、好ましくは4.0～30モル%が良い。2.0モル%未満だと冷水への速溶性が低下するとともに、低温・低湿度下におけるフィルム破損を招く恐れがある。一方、40モル%を超えるものは、製造が困難である。

【0013】アニオン性基の種類としてはカルボキシル基、スルホン基、リン酸基等が挙げられるが、経済性、製造のしやすさの点でカルボキシル基、スルホン基が望ましい。

【0014】本発明に用いられるカルボキシル基変性PVAとしては、例えば、酢酸ビニルとイタコン酸あるいはマレイン酸などを共重合したのちけん化して得られる、いわゆる共重合変性PVAやPVAに直接カルボキシル基を導入する、いわゆる後変性PVAなどが挙げら

れる。

【0015】後変性でPVAにカルボキシル基を導入する方法としては、PVAを無水マレイン酸などで片エステル化する方法、PVAにモノクロロ酢酸等を置換反応させる方法、アクリル酸などをPVAにマイケル付加反応させる方法、同じくアクリロニトリル、アクリルアミドなどをマイケル付加反応させたのち部分的あるいは完全に加水分解させる方法などがある。このうち反応率が高く、且つ高変性率のものが得られるという点で、アクリロニトリルあるいはアクリルアミドをマイケル付加させたのち加水分解する方法が望ましい。

【0016】一方、PVAにスルホン基を導入する方法としては、例えば、酢酸ビニルとビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（以下AMPSという）などを共重合したのちけん化する方法、ビニルスルホン酸もしくはその塩、AMPSもしくはその塩などをPVAにマイケル付加させる方法などがある。このうち、反応率が高く、高変性のものが得られるという点で、AMPSもしくはその塩をPVAにマイケル付加させる方法が望ましい。

【0017】上記AMPSの塩としては、Na塩、K塩等が挙げられる。

【0018】当然のことながら、アニオン変性PVAの製造においては、上記アニオン化剤並びに変性法を2種以上併用してもよい。

【0019】次に（B）成分のPVAについて詳述する。本発明に用いる（B）成分であるPVAのけん化度は70～99モル%であり、好ましくは80～95モル%である。

【0020】けん化度が70モル%未満の場合、冷水速溶性が低下すると共に、耐アルカリ性の点で性能を満足しない。一方、99モル%を超える場合は、冷水速溶性低下（冷水不溶化）と低温・低湿度下におけるフィルム割れが発生しやすい。

【0021】重合度については前記（A）成分と同様の理由で200～8,000が良く、好ましくは300～4,000が良い。

【0022】（A）成分と（B）成分の混合比率は（A）：（B）＝95～5：5～95重量%の範囲内で任意に選択することができる。混合方法に特に制限はなく、固体のものであれば、粉体のまま混合するか、あるいはそれぞれを水溶液にして混合することもできる。

【0023】このようにして得られた、PVA系組成物のフィルム化については、特に製法を制限されるものではないが、従来公知のPVAフィルムと同様の製法を準用することができる。

【0024】例えば、これらPVA系組成物の水溶液を調製したのち、ベルト、PET等のプラスチックフィルム、及び離型紙またはドラム上にキャストし、乾燥する

キャスト法が一般的である。

【0025】本発明のフィルムの厚みは使用の目的に応じ任意に設定することができるが、いずれのフィルム化方法においても最終的に得られるフィルムの厚みは機械強度、水速溶性の点で10～100 μ mが良く、より好適には10～70 μ mがよい。

【0026】更に、本発明のフィルムは、柔軟性を付与するため、必要に応じ可塑剤を用いることができる。これらに使用される可塑剤としては、通常のPVAフィルムに使用される可塑剤を使用することができ、特にエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、低分子量ポリエチレングリコール（分子量：600以下）が良好である。また本発明の主旨を損なわない範囲内で、着色剤、離型剤等を配合または塗布することができる。更にフィルムにブロッキング防止処理や美観を向上させるという点で、エンボス等の凹凸加工を施してもよい。

【0027】上記のようにして得られる本発明の水溶性PVA系フィルムは、冷水でも優れた速溶性を有し、かつアルカリ性物質等、薬品の包装においても変質せず、更に包装材料としての強度を併せ持つ素材である。従って農薬等の包装材料として非常に優れた性能を有している。

【0028】本発明でいう冷水速溶性とは、水温が10℃以下において示すフィルムの高速溶解性をいう。本発明のフィルムは、従来使用されている水溶性フィルムの用途である水転写フィルムや各種単位包装材料としても適しているが、特に従来使用が制限されていた、低水温での速溶性を要する包装材料に使用することが可能である。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。尚、文中、部または%とあるものについては、特に断りのない限り重量基準である。

【0030】（A）成分の製造例

製造例1

酢酸ビニル75部、メタノール500部、イタコン酸4.85部、NaOH1.10部、アゾビスイソプロピロニトリル0.3部をセパラブルフラスコに仕込み、70℃で9時間重合した。この時の重合率は81%であった。未反応の酢酸ビニルを除去したのち、理論量の1/10のNaOHを加え、40℃で5時間けん化した。得られた、カルボキシ変性PVAの重合度は1,200、けん化度96.3モル%であった。また、NMRで分析したところ、カルボキシル変性率は3.3モル%であった。

【0031】製造例2

4リットル容の横形ブレンダーにPVA（重合度500、けん化度88.2モル%）490部、NaOH200部、50%-モノクロロ酢酸水溶液420部、イソプロピルアルコール200部を加え、60℃で8時間攪拌

した。得られた生成物をメタノールで精製したのち乾燥し、コロイド滴定で分析したところ、カルボキシ変性率は16.2モル%であった。

【0032】製造例3

4リットル容の横形ブレンダーにPVA（重合度2,500、けん化度98.8モル%）440部、30%-NaOH水溶液200部、及び50%-アクリルアミド水溶液484部を加え、60℃で8時間攪拌した。次いで50%-NaOH100部を加え、90℃で1時間加水分解を行った。得られた粉末をNMRで分析したところ、カルボキシル変性率は29.3モル%であった。

【0033】製造例4

50%-アクリルアミド水溶液484部の代わりに、アクリロニトリル250部を用いた以外は、すべて製造例3と同様の方法で行った。得られた粉末をNMRで分析したところ、カルボキシル変性率は37.6モル%であった。

【0034】製造例5

4リットル容の横形ブレンダーにPVA（重合度1,700、けん化度98.5モル%）440部、50%-NaOH水溶液280部、及び50%-AMPS水溶液8

28部を加え、80℃で7時間攪拌した。得られた粉末をNMRで分析したところ、スルホン基変性率は14.3モル%であった。

【0035】製造例6

4リットル容の横形ブレンダーにPVA（重合度5,000、けん化度98.2モル%）440部、30%-NaOH水溶液70部、及び50%-アクリルアミド水溶液284部を加え、60℃で4時間攪拌した。次いで50%-NaOH125部を加え、70℃で1時間加水分解を行った。

【0036】次いで、50%-AMPSナトリウム塩水溶液460部を加え、80℃で4時間攪拌した。得られた粉末をNMRで分析したところ、カルボキシル変性率は17.3モル%、スルホン基変性率は6.5モル%であった。

【0037】実施例1～6、比較例1～2

(A)成分と(B)成分を表1に示した割合で配合し、下記の方法により8種の試験用フィルムを調製した。

【0038】

【表1】

	(A)成分	固形分割合	(B)成分	固形分割合
実施例 1	製造例1の変性PVA	35部	重合度2500、けん化度 71.1t%のPVA	65部
実施例 2	製造例2の変性PVA	60部	重合度1700、けん化度 94.3t%のPVA	40部
実施例 3	製造例3の変性PVA	70部	重合度1700、けん化度 88.6t%のPVA	30部
実施例 4	製造例4の変性PVA	50部	重合度4000、けん化度 81.7t%のPVA	50部
実施例 5	製造例5の変性PVA	95部	重合度 500、けん化度 85.1t%のPVA	5部
実施例 6	製造例6の変性PVA	5部	重合度1700、けん化度 90.2t%のPVA	95部
比較例 1	製造例3の変性PVA	30部	重合度1700、けん化度 65.6t%のPVA	70部
比較例 2	—	—	重合度1700、けん化度 94.3t%のPVA	100部

【0039】フィルムの調製

まず、(A)成分の変性PVAと(B)成分のPVAを所望の割合で混合し、得られたPVA系混合物とこのPVA系混合物に対し3%のグリセリンを15000～25000mPa・s（BH型粘度計、20rpm、25℃）の粘度となるよう、80℃の水に溶解した。室温まで冷却したのち、PETフィルム上にキャストし、24時間放置後更に100℃で1時間乾燥し、厚さ40μmの試験用フィルムを調製した。得られたフィルムについて、下記の方法で性能試験を実施した。結果を表2に記載した。

【0040】水に対する溶解速度

試験フィルムを1cm×1cmに切断し、水性マジックで+の印をつけ、予め1リットルビーカーに10℃の水500cc用意し、静止水面中にフィルムを落下させ、+の印が完全に消えるまでの時間を測定した。なおフィルムが丸まったり、ビーカー側面に付着した場合は再測

定を行った。なお、結果は3回の平均で行い、単位（秒）で表示した。更に上記とまったく同様にして5℃の水温でも評価した。なお300秒で溶解しないものは「不溶」とした。

【0041】機械強度

試験フィルムを20℃65%RHに72時間保持し、JIS K7127に準じて引張強度（TB：kg/cm強）および伸び率（EB：%）を測定し、またJIS K7128に準じて引裂強度（TR：kg/cm）を測定した。

【0042】不溶化物の発生試験

試験フィルムを5cm×5cmに切断し、熱プレスで200℃1分間プレスした。その後、このフィルムを300ccの水道水に溶解し、ろ過乾燥し不溶分を測定した。

【0043】耐アルカリ性試験

試験フィルムを1cm×1cmに切断してシャーレに置

き、フィルムの上から Na_2CO_3 を載せて当該フィルムを Na_2CO_3 によって覆い隠し、40℃のオープン内に1ヶ月放置後、上記した水に対する溶解速度を測定した。なお300秒で溶解しないものは不溶とした。

【0044】吸湿性

25℃、RH80%の条件下でフィルムの重量変化を測定した。重量増加が平衡になった時点の平衡含水水分を吸湿率として算出し、以下の基準で評価した。

吸湿率：＜20%の時吸湿性：小、吸湿率：20～30

%の時吸湿性：中、吸湿率：＞30%の時吸湿性：大

【0045】フィルム破損

0℃、RH20%の条件下で48時間放置したフィルムを折り曲げ、フィルム割れの有無を評価した。

【0046】総合評価

性能試験結果を総合的に判断し、5段階で評価した。

(良い) 5→4→3→2→1 (悪い)

【0047】

【表2】

		水溶解速度/秒		機 械 強 度			不溶化物 の発生 (%)	耐アルカリ 試験/10℃ (秒)	吸湿性	フィルム 破 損	総 合 評 価
		10℃	5℃	IB(kg/cm ²)	EB(%)	TR(kg/cm)					
実 施 例	1	43	53	343	100	33	0.1	48	小	無	4
	2	35	43	355	100	37	0.0	37	小	無	5
	3	22	30	340	100	33	0.0	20	小	無	5
	4	28	33	385	95	40	0.0	24	小	無	5
	5	16	21	280	140	29	0.0	17	小	無	4
	6	48	60	310	120	30	0.2	55	小	無	4
比 較 例	1	不溶	不溶	220	190	23	—	不溶	中	無	2
	2	不溶	不溶	420	80	41	—	不溶	小	有	1

【0048】

【発明の効果】本発明のPVA系フィルムは優れた冷水速溶性、耐アルカリ性等を有するアニオン変性PVAと機械強度、湿度安定性等に優れたPVAからなり、両者を均一混合し、フィルム化すると相乗効果により、優れた性能が具備される。すなわち本発明のPVA系フィルムは、

1. 冷水に対しても速やかに溶解する。
2. アルカリ等の薬品類と接触しても変質にくい。
3. 温度・湿度に対して安定で、物性変化が少ない。例

えば、低温・低湿度下(0℃、20%)におけるフィルム割れ等を防止することができる。

4. フィルムや包装材料としての機械的強度が優れている。

等の特長を有している。

【0049】したがって、本発明のPVA系フィルム農薬包装材料等に用いた時、噴霧器のノズルの詰まりを防止することができるとともに、薬品による、あるいは温度・湿度条件が劣悪な環境における包装材料の品質劣化を抑制することができる。